

氏 名	Nattaporn Suttiwijitpukdee
学位の専攻分野の名称	博士 (理 学)
学位記番号	甲理第133号 (文部科学省への報告番号甲第394号)
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	2011年10月19日
学位論文題目	Intermolecular Interaction, Crystallization, and Phase Behavior of Poly(3-hydroxybutyrate) and Cellulose Acetate Butyrate Blends Investigated by Infrared and Near-Infrared Spectroscopies and Synchrotron Radiation SAXS/WAXD Techniques
論文審査委員	(主査) 教授 尾 崎 幸 洋 (副査) 教授 高 橋 功 准教授 佐 藤 英 俊 准教授 増 尾 貞 弘

生分解性脂肪族ポリエステルであるポリヒドロキシブタン酸 (Poly(3-hydroxybutyrate); PHB) は微生物が産生する極めて構造が単純な生体高分子である。PHB は基本的高分子としても興味深い、同時に環境調和型高分子として応用面でも注目を集めている。実用的な環境調和型高分子としては、結晶化度が非常に高く、硬くてもろいため、成形加工が難しく、実用化には課題が残されている。このため実用化の方策として PHB の多くの共重合体、ブレンドが検討されている。共重合体化、ブレンド化による熱的挙動、結晶構造、結晶化機構、分子間相互作用等を調べることで、力学物性や熱物性などの物性コントロールだけでなく生分解性をコントロールすることができる。本研究は PHB とセルロースとのブレンドポリマーに関するものである。PHB/セルロースブレンドは、生分解性やコスト面において実用化に向けての期待が持たれるが、それらの構造、熱挙動や力学物性などの基礎研究は十分にはなされていない。本研究の目的は赤外分光法と時間分解小角 X 線散乱 (SAXS) および広角 X 線回折 (WAXD) の同時測定を用い、PHB/セルロースブレンドの構造、相図、相分離挙動を明らかにすることである。

論文内容の要旨

本論文は4つの章から成る。第一章において著者は、赤外分光法と広角 X 線回折 (WAXD) を用いた PHB と Cellulose Acetate Butyrate (CAB) とのブレンドの構造、分子間・分子内相互作用、結晶化過程に関する研究について報告している。本章は以下の章の基礎とくに赤外スペクトルの解析という点において基礎となる章である。著者は PHB/CAB ブレンドの赤外スペクトルのブレンド成分依存性、温度依存性を詳しく解析し、C=O 伸縮振動と OH 伸縮振動領域のバンドの帰属を提案した。これにより、どのバンドがフリーの C=O, OH 基によるものか、分子間、分子内水素結合した C=O, OH 基によるものなのかが示唆された。それらの結果と示差走査熱分析、WAXD の結果を合わせ用いて著者は、cold crystallization 過程においては、PHB-PHB、CAB-CAB 間の分子内水素結合と PHB と CAB 間の分子間水素結合の交換が重要な役割を果たしていると結論した。

第二章は、赤外分光法を用いて等温結晶化における PHB/CAB ブレンドの分子間水素結合の影響について研究した結果について述べている。著者は、PHB の結晶構造とアモルファス構造に由来する赤外バンドに注目し、PHB の結晶化はいくつかの段階で進むことを明らかにした。また、それらは時間と共に連続的に起こることを示唆した。また、PHB ホモポリマーと PHB/CAB ブレンドの両者の結晶化は、いずれもアブラミ指数を示すことから、同じ核生成・成長機構を有すると結論している。結晶化速度はアブラミ指数の解析から求められるが、CAB とブレンドすることにより大きく減少する。著者はこれは PHB と CAB の分子間水素結合によって形成される physical cross-link に起因することを明らかにした。

第三章は、SPRING-8における小角 X 線散乱 (SAXS) と WAXD の同時測定により、PHB/CAB ブレンドにおいて、昇温に伴う自己会合過程における分子内・分子間水素結合を研究した結果に関するものである。著者はこの自己会合過程は以下の 3 つの温度領域に分類できると結論した。(1) 低温領域 (53-140℃) : ここではブレンド中で PHB の cold crystallization が起こり、温度の上昇と共に PHB ラメラの 1 次元成長がみられる。またこの領域では長距離スケールの濃度揺らぎがポリマーブレンドのアモルファス相の中で成長するのがみられる。(2) クロスオーバー温度領域 (140-158℃) : ここでは PHB の部分熔融と再結晶化が起こる。(3) 高温領域 (158℃ 以上) : ここでは PHB の結晶は融解し、CAB の部分熔融と再結晶化が起こる。PHB が熔融する 180℃ 以上でも CAB の結晶構造が確認された。また、ブレンド中のアモルファス相は 2 つのガラス転移温度 (T_g) を有し、低温側の T_g は DSC 測定で、高温側の T_g は SAXS 強度の変曲点から見積もることができた。今回、CAB は PHB の再結晶化温度以上 (高温領域) で結晶化し、CAB の融点は少なくとも 183℃ よりも高いことが分かった。昇温に伴う自己会合過程は、PHB と CAB との間での分子間水素結合と PHB-PHB、CAB-CAB 間の分子内水素結合の交換によって説明することができることが示された。以上の結果は赤外スペクトルの結果と良い一致を示している。

第四章は赤外・近赤外イメージングを用いた PHB/CAB (80/20) ブレンドの melt crystallization の研究に関するものである。赤外・近赤外領域にそれぞれ観測される PHB の C=O 伸縮振動の第一、第二倍音を用いたイメージングの研究からブレンド中の球晶の成長に関する新しい知見が得られた。この研究によると、ブレンド中の PHB の最初の結晶の核は結晶化の過程のスタートにおいてすでに形成される。言い換えれば PHB ドメインは PHB/CAB ブレンドからすぐに分離される。著者はまた、球晶の異なるモフォロジーの分布を明らかにするために主成分分析を用いた。主成分分析の結果は、結晶性の低い部分は PHB と CAB の両方の成分を含んでいることを示唆した。

論文審査結果の要旨

本研究は、生分解性高分子ポリヒドロキシブタン酸 (Poly (3-hydroxybutyrate) ; PHB) とセルロース誘導体 Cellulose Acetate Butyrate (CAB) とのブレンドの構造、分子間・分子内相互作用、結晶化過程に関するものである。PHB/CAB ブレンドは次世代の環境調和型高分子として注目されているが、その構造・物性の基礎研究はあまり進んでいない。本論文の著者は、赤外分光法、時間分解小角 X 線散乱 (SAXS) と広角 X 線回折 (WAXD) の同時測定 (SPRING-8)、赤外、近赤外イメージングなどを駆使して PHB/CAB の構造、結晶化過程などについて多くの新しい知見を得た。

本論文の重要な寄与、結論は以下の通りである。

1) PHB はいわゆる弱い水素結合である分子内 C-H \cdots O=C 結合をもつ、一方、CAB は分子内 O-H \cdots O=C 結合をもつ。これらの官能基による分子間水素結合の形成が PHB/CAB の結晶化過程において重要な役割を果たすと考えられた。著者は赤外スペクトルのブレンド成分依存性、温度依存性を詳しく解析し、C=O、

OH 伸縮振動領域のバンドの帰属を提案した。それに基づいて cold crystallization 過程における分子間・分子内水素結合の役割について議論した。

2) 赤外分光法を用いて PHB/CAB ブレンドの等温結晶化過程が多段階過程で進むことを明らかにした。PHB ホモポリマーと PHB/CAB ブレンドの両方とも同じ核生成・成長機構を有するが、その結晶化速度は CAB とブレンドすることにより大きく減少する。これは PHB と CAB の分子間水素結合によって形成される physical cross-link に起因することが明らかとなった。

3) ブレンドの WAXD、SAXS 同時測定の解析から、昇温に伴う自己会合過程は以下の 3 つの温度領域に分類することができた。(1) 低温領域 (53-140℃)、(2) クロスオーバー温度領域 (140-158℃)、(3) 高温領域 (158℃ 以上)。低温領域では、温度の上昇と共に長距離スケールの濃度揺らぎがポリマーブレンド中のアモルファス相の中で成長することが示唆された。高温領域では、PHB の結晶は融解し、CAB の部分熔融と再結晶化が起こることがわかった。さらに PHB が溶融する 180℃ 以上でも CAB の結晶構造が確認された。

4) 赤外・近赤外イメージング法を用いて PHB/CAB ブレンドの球晶の成長過程を明らかにした。近赤外イメージングがこのような研究に用いられたことはこれまでほとんどなく、本研究の新規性の一つといえる。赤外・近赤外イメージングデータの主成分分析による解析から、ブレンドの結晶性の低い部分は PHB と CAB の両方の成分を含んでいることを示唆した。

本論文の内容はすでに 2 編の論文として Macromolecules と Polymer に発表されている。さらに 2 編の論文がそれぞれ、J. Phys. Chem. と Macromolecules に投稿中となっている。また著者は自ら本研究の内容を 7 回の国内外の会議において報告している。審査委員は本論文の内容を中心に面接と公開の論文審査会を行い、著者が論文内容と用いた技法について十分な理解とともに関連する分野についても学識を有し、また将来の研究遂行に対しても十分な能力を持つことを確認することが出来た。以上のことより、審査委員会は本論文の著者が博士（理学）の学位を授与されるに足る十分な資格を有するものと判定する。